Chapitre 4

FLUIDES THEORIQUES – CHANGEMENT D'ETAT

I- Introduction

L'équation d'état F(x,y,z) = 0 d'un fluide quelconque ne peut être déterminée que par des expériences. Ces expériences fournissent une courbe (ou relation) plus au moins compliquée qui ne peut être exprimée rigoureusement par une équation mathématique entre les variables x, y et z.

Selon la précision voulue, on peut toujours approcher cette courbe par une équation dont la validité ne peut être étendue sur un domaine assez large sans perdre la précision. Il est évident que l'équation devient, de ce fait, rapidement très complexe.

Comme l'expérience exige des équations relativement simples, il convient alors de décomposer le domaine du fluide, déterminé par des essais, en plusieurs domaines susceptibles d'être exprimés par des équations simples et précises. On est donc amené à définir un certain nombre de fluides théoriques, allant d'un fluide idéal jusqu'au fluide réel utilisé dans la pratique (gaz parfait, gaz semi-parfait, fluide de Van Der Waals etc.)

II- Gaz parfait et gaz semi-parfait

1°) Gaz Parfait :

« Un gaz parfait est défini par l'équation d'état P.v = rT, et par ses chaleurs spécifiques constantes c_p et c_v ».

r étant la constante massique caractéristique du gaz : pour l'air, r = 287 $J.kg^{-1}.K^{-1}$.

Nous admettrons de manière générale que dans un gaz, à faible pression ou à température élevée, la distance intermoléculaire est très grande par rapport à celle dans un solide ou dans un liquide. L'énergie potentielle d'interaction est donc négligeable et l'énergie interne se présente essentiellement sous forme d'énergie cinétique d'agitation thermique :

$$u = \frac{v_m^2}{2}$$

v_m étant la vitesse moyenne de déplacement des molécules.

Selon la théorie de Boltzmann, et pour un gaz qui obéit à l'équation d'état **P.v = rT**, on a :

- $c_V = \frac{3}{2} r = \text{cte}$ et $c_P = \frac{5}{2} r = \text{cte}$ pour un gaz monoatomique ;
- $c_V = \frac{5}{2} r = \text{cte}$ et $c_P = \frac{7}{2} r = \text{cte}$ pour un gaz diatomique.

Pour un gaz aussi parfait que possible, on vérifie facilement que :

$$P.v = rT \qquad \text{et} \qquad c_p - c_v = r$$

Seulement en pratique, les chaleurs massiques c_p et c_v varient en fonction de la température, on ne peut donc rencontrer que des gaz semi-parfaits.

2°) <u>Gaz semi-Parfait</u> :

« Un gaz semi-parfait est un gaz qui obéit à l'équation d'état P.v = rT, mais dont les chaleurs spécifiques c_p et c_v sont fonction de la température T ».

L'air, sous une pression de 1 bar, est un exemple de gaz semi-parfait.
En effet, on vérifie facilement que son comportement thermodynamique obéit à l'équation $P.v = rT$ et que la différence $c_p - c_v$ est une constante. Mais les chaleurs spécifiques c_p et c_v sont fonction de la température.

3°) <u>Propriétés communes aux gaz parfait et semi-parfait</u> :

Pour l'unité de masse d'un gaz parfait ou semi-parfait, on peut vérifier facilement les propriétés thermodynamiques communes suivantes :

- l'équation d'état : $P.v = rT$;
- les facteurs thermiques : $\alpha_v = \beta_p = \gamma_t = 1$;
- l'énergie interne u et sa différentielle : $u = u(T)$ et $du = c_v\, dT$;
- l'enthalpie h et sa différentielle : $h = h(T)$ et $dh = c_p dT$;
- la différentielle de l'entropie s en fonction de T et v : $ds = c_v \frac{dT}{T} + r\frac{dv}{v}$;
- la différentielle de l'entropie s en fonction de T et P : $ds = c_p \frac{dT}{T} - r\frac{dP}{P}$;
- la relation de Mayer : $c_p - c_v = r$;

$r = \frac{R}{M}$ ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) étant la constante molaire qui dépend du gaz parfait ou semi-parfait considéré ; R = 8,314 ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) est la constante universelle des gaz parfaits, M sa masse molaire (kg) et T la température du gaz en Kelvin.

III- Fluide de Van Der Waals

1°) <u>Définition</u> :

L'équation d'état des gaz parfaits $P.v = rT$ ne constitue qu'une loi limite, et ne peut être vérifiée que pour des faibles valeurs de la pression où la distance entre les molécules du gaz est très grande devant leurs propres dimensions. L'énergie potentielle d'interaction des particules entre

elles est dans ce cas négligeable, ce qui n'est pas réaliste. Pour des pressions plus grandes, le rapprochement des particules du gaz augmente l'interaction des molécules et l'équation d'état relative aux gaz parfaits n'est plus valable.

La loi de Boyle-Mariotte :

P.v = constante

nous indique qu'à température constante, le produit P.v reste constant. L'expérience montre cependant que ce produit varie fortement avec la nature du gaz, et que l'écart par rapport à la loi de Boyle-Mariotte croît soit avec l'augmentation de la pression, soit avec la diminution de la température (Fig. 4.1).

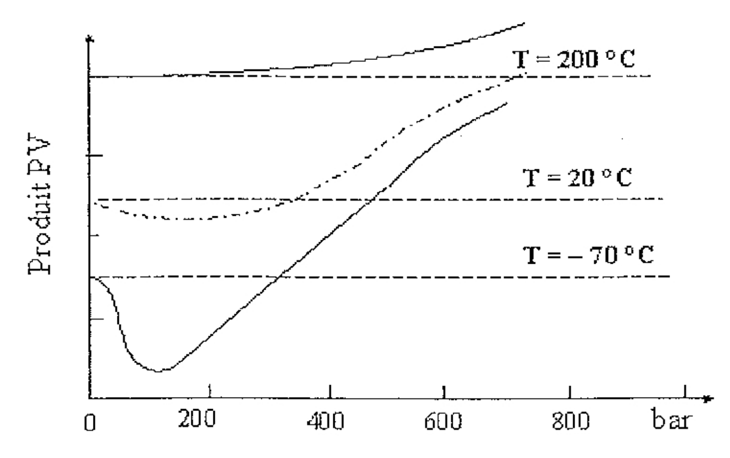
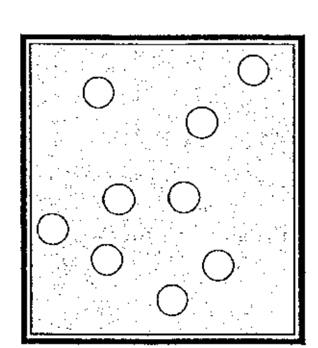


Figure 4.1. Variation du produit PV en fonction de la pression dans le cas d'un gaz réel.

Afin d'expliquer les écarts observés, Van Der Waals apporte deux corrections par rapport à la loi de Boyle-Mariotte.

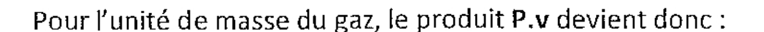
a- Correction due à l'effet du covolume



Si V est le volume du récipient dans lequel est confiné l'échantillon, le volume réellement disponible dans lequel se déplacent les molécules doit être corrigé par l'espace occupé par les molécules elles-mêmes.

Le volume disponible devient égal à **v – b au lieu de v.**

b étant le volume réel des molécules, ce que l'on nomme aussi le covolume.



Pour l'unité de masse du gaz, le produit **P.v** devient donc :

$$P\,(v - b) = r\,T$$

R est la constante des gaz parfaits et T la température en kelvin.

b- Correction due à l'effet des interactions intermoléculaires

Pour tenir compte des interactions entre les molécules gazeuses, Van Der Waals introduit une correction de l'équation de Boyle-Mariotte en remplaçant la pression P par l'expression :

$$P + \frac{a}{v^2}$$

Le terme en a/v^2 permet de traduire que, pour une quantité fixe de gaz, plus le volume est grand et plus les molécules sont éloignées les unes des autres. Il en résulte que cette correction est d'autant plus faible que le volume est grand.

La loi proposée par Van Der Waals et basée sur les deux corrections apportées à la loi de Boyle-Mariotte s'écrit :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = rT \quad \text{pour l'unité de masse}$$

a, b et r sont des constantes caractéristiques du gaz.

On appelle donc fluide de Van Der Waals tout fluide qui obéit à cette équation.

2°) <u>Comportement physique</u> :

a- Evolution le long d'une isotherme

Analytiquement, le tracé de la courbe P = f (V) se décompose en trois parties selon que $v < 0$, $0 \leq v \leq b$, ou $v > b$ (Fig. 4.2).

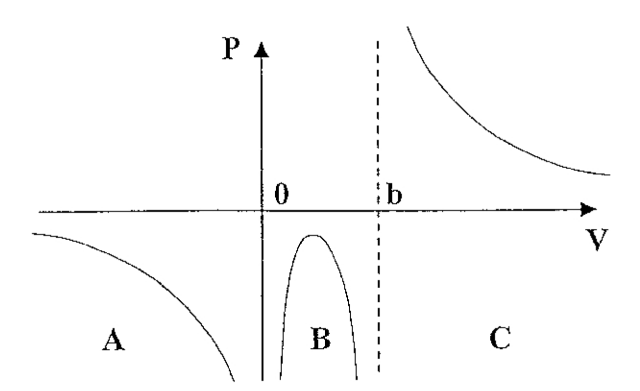


Figure 4.2 : Tracé de la courbe de Van Der Waals dans le plan P-v.

Physiquement, il est bien évident que les régions A et B de la figure sont à exclure puisque la région A correspond au cas où le volume v est négatif, et la région B au cas où le volume v est compris entre 0 et la valeur b. Seule la partie C du graphe présente donc un intérêt physique et sera étudiée. Soit donc la condition $v > b$. La question est de savoir comment se comporte la fonction P = f (v) lorsque la température T varie.

On remarque que si la température est très grande, la courbe ressemble à une portion d'hyperbole, et la courbe de Van Der Waals rejoint celle de Boyle-Mariotte (région C de la figure 4.2).

Pour un corps pur (un seul constituant), l'expérience montre qu'au fur et à mesure que la température décroît, cette portion d'hyperbole se déforme peu à peu, il apparaît progressivement une sorte de bosse qui donne lieu à un point d'inflexion horizontal à la température $T = T_k$ (Fig. 4.3).

À température plus basse, il se forme une déformation en forme de S qui devient de plus en plus importante avec un abaissement de plus en plus important de la température.

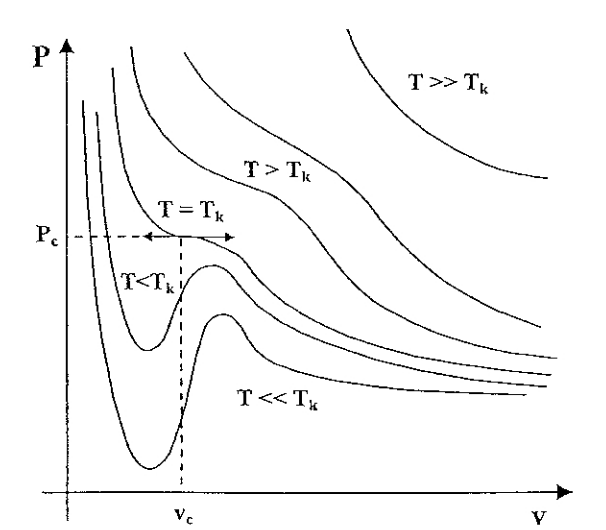


Figure 4.3 : Isothermes de Van Der Waals dans le plan P-v.

La figure 4.4-a montre le comportement du fluide théorique de Van Der Waals pour une température inférieure à la température du point critique. Ainsi, lorsqu'on diminue le volume, l'état thermodynamique du fluide de Van Der Waals suit la courbe $A_\infty BCDEFG_\infty$.

La figure 4.4-b montre que si l'on baisse expérimentalement le volume du fluide de façon isotherme, son état suit la courbe $A_\infty BXFG_\infty$, comportant un palier horizontal où P est une constante égale à la pression de vapeur saturante P_s. Les états thermodynamiques du système le long de cette courbe sont stables.

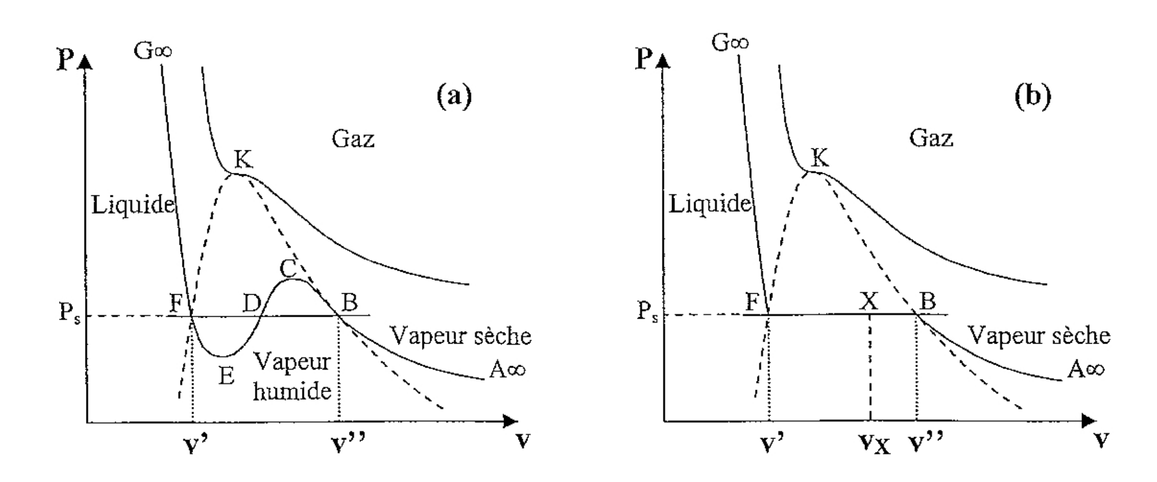


Figure 4.4 : Isothermes de Van Der Waals pour $T = T_k$ et $T < T_k$.

- De A_∞ à B, lorsque le volume diminue, la pression augmente progressivement.
- En B, la vapeur devient saturée en liquide, et la moindre diminution du volume entraîne une condensation de la vapeur (apparition de la première goûte du liquide).
- De B à F, l'expérience montre que le passage progressif de l'état vapeur à l'état liquide se fait à pression et température constantes (palier de changement d'état BDF). Le comportement du fluide théorique de Van Der Waals ne suit plus l'isotherme expérimentale mais la courbe BCDEF.
- En F, les dernières bulles de gaz disparaissent et on a uniquement du liquide saturé en vapeur.
- De F à G_∞, la pression augmente très rapidement quand le volume diminue. En effet, les liquides sont très peu compressibles par rapport aux gaz, une petite variation du volume entraîne une énorme variation de la pression.

Ainsi, entre B et F :

- l'état thermodynamique de la vapeur est représenté constamment par le point B d'abscisse $v_B = v'' = cte$;
- l'état thermodynamique du liquide est représenté constamment par le point F d'abscisse $v_F = v' = cte$;
- l'état thermodynamique moyen du système est représenté par un point X entre B et F d'abscisse v_X, où les deux phases liquide et vapeur sont en équilibre avec des propriétés physiques différentes.

Les deux seules grandeurs communes aux deux phases sont la température et la pression, toutes les autres grandeurs (v,s,u,h,g) sont différentes pour les deux phases.

b- Coordonnées du point critique

Les coordonnées du point d'inflexion correspondent aux coordonnées du point critique : P_k, V_k et T_k. Quel que soient les conditions expérimentales, pourvu que la température soit supérieure à la température critique T_k, il est impossible de liquéfier le gaz (la liquéfaction ne peut avoir lieu que si $T < T_k$).

Pour obtenir les coordonnées du point critique, il suffit d'écrire qu'au point d'inflexion observé à la température T_k, l'isotherme critique possède un point d'inflexion à tangente horizontale.

A partir de l'équation d'état de Van Der Waals, on obtient :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{r\,T_k}{(v_k - b)^2} + \frac{2\,a}{v_k^3} = 0$$

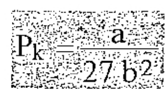
et :

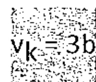
$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2\,r\,T_k}{(v_k - b)^3} - \frac{6\,a}{v_k^4} = 0$$

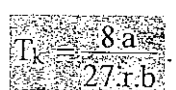
Or :

$$\left(P_k + \frac{a}{v_k^2}\right)(v_k - b) = r\,T_k$$

D'où les relations :


$P_k = \dfrac{a}{27\,b^2}$


$v_k = 3b$


$T_k = \dfrac{8\,a}{27\,r\,b}$.

c- <u>Composition et fonction d'état moyenne du mélange</u>

Considérons un système (corps pur) en équilibre de phases : liquide-vapeur.

Soient :

m' : la masse de la phase liquide ;

m'' : la masse de la phase vapeur ;

$m = m' + m''$: la masse totale du système.

Le <u>titre du mélange en vapeur</u> (ou fraction massique en vapeur) est défini par le rapport :

$$x = \frac{m''}{m}$$

Soient :

$V' = m'v'$: le volume total de la phase liquide et v' son volume massique ;

$V'' = m''v''$: le volume total de la phase vapeur et v'' son volume massique ;

$V = V' + V'' = mv = m'v' + m''v''$: le volume total du système ;

On désignera par $\bar{v} = \dfrac{V}{m}$ le volume massique moyen du mélange :

Soit :

$$\bar{v} = \frac{V}{m} = \frac{m'v' + m''v''}{m}$$

$$\bar{v} = \frac{(m - m'')\,v' + m''v''}{m} = \left(1 - \frac{m''}{m}\right)v' + \frac{m''}{m}\,v''$$

$$\bar{v} = (1 - x)\,v' + x\,v''$$

$$\bar{v} = v' + (v'' - v')\,x\,.$$

Nous avons aussi les relations :

$$\frac{m''}{m} = \frac{\bar{v} - v'}{v'' - v'}$$

$$\frac{m'}{m} = \frac{v'' - \bar{v}}{v'' - v'}$$

$$\frac{m''}{m'} = \frac{\overline{v} - v'}{v'' - \overline{v}}$$

L'importance relative de la masse m' de liquide est représentée par le segment BX.

L'importance relative de la masse m'' de vapeur est représentée par le segment XF.

L'importance relative de la masse m du système est représentée par le segment BF.

Nous avons donc les relations : $\overline{v} = v' + (v'' - v')\,x$, $\overline{u} = u' + (u - u')\,x$ etc.

3°) Energie interne

Selon l'équation d'état $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = rT$, on détermine l'expression du facteur thermique α_v :

$$\alpha_v = \frac{P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \frac{Pv^2}{a + Pv^2}$$

Or :

$$du = c_v dT + P\frac{1 - \alpha_v}{\alpha_v} dv \quad \Rightarrow \quad du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$$

de même :

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \frac{r}{v - b} dv .$$

Si c_V = cte alors :

$$u = c_v T - \frac{a}{v} + cte$$

$$s = c_v.\ln(T) + r.\ln(v - b) + cte$$

Remarque :

L'équation de Van Der Waals proposée en 1873 est précieuse sur le plan pédagogique. Elle introduit de façon logique et simple les phénomènes de vaporisation et de liquéfaction, et facilite ainsi la compréhension de tous les phénomènes de changement de phases. Précise dans le domaine de gaz à faible pression et de masse volumique faible, elle est imprécise dans le domaine critique et celui du mélange liquide + vapeur à masse volumique assez grande.

IV- Changement d'état d'un corps réel

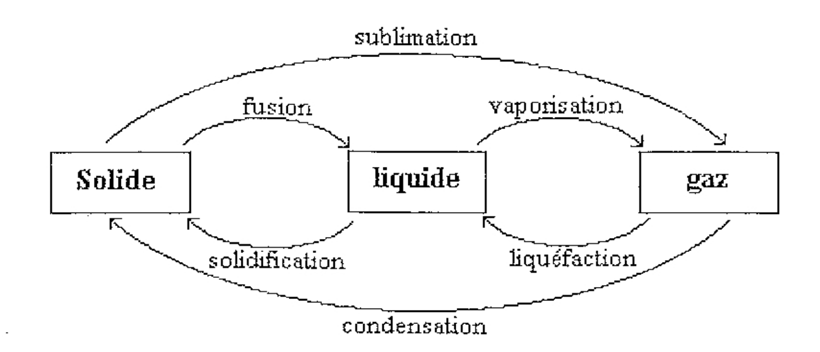
1°) Représentation des états thermodynamiques

Comme dans le cas des fluides de Van Der Waals, le comportement thermodynamique des corps réels présente des discontinuités qui se traduisent par des courbes de saturation tracées sur la surface d'état : le corps se présente cette fois-ci non seulement sous forme de gaz et de liquide, mais aussi sous forme de solide.

Les phases liquide et solide en équilibre sont caractérisées par des propriétés physiques différentes.

a- **Chaleur latente de changement d'état**

La chaleur latente de changement d'état est l'énergie-chaleur nécessaire pour faire passer l'unité de masse d'un corps pur à température et pression constantes, d'un état à un autre état différent :



- le passage de l'état solide à l'état liquide s'appelle fusion, la chaleur latente correspondante est la chaleur de fusion notée L_{fus} ; le passage inverse s'appelle solidification et la chaleur latente correspondante est la chaleur de solidification notée $L_{sol} = - L_{fus}$;
- le passage de l'état solide à l'état gazeux s'appelle sublimation, l'énergie-chaleur de changement d'état correspondante est la chaleur de sublimation notée L_{sub} ; le passage inverse s'appelle condensation ;
- le passage de l'état liquide à l'état gazeux s'appelle vaporisation, l'énergie-chaleur correspondante s'appelle chaleur de vaporisation notée L_{vap}, le passage inverse s'appelle liquéfaction et l'énergie-chaleur correspondante s'appelle chaleur de liquéfaction $L_{liq} = - L_{vap}$.

b- Surface d'état d'un corps pur

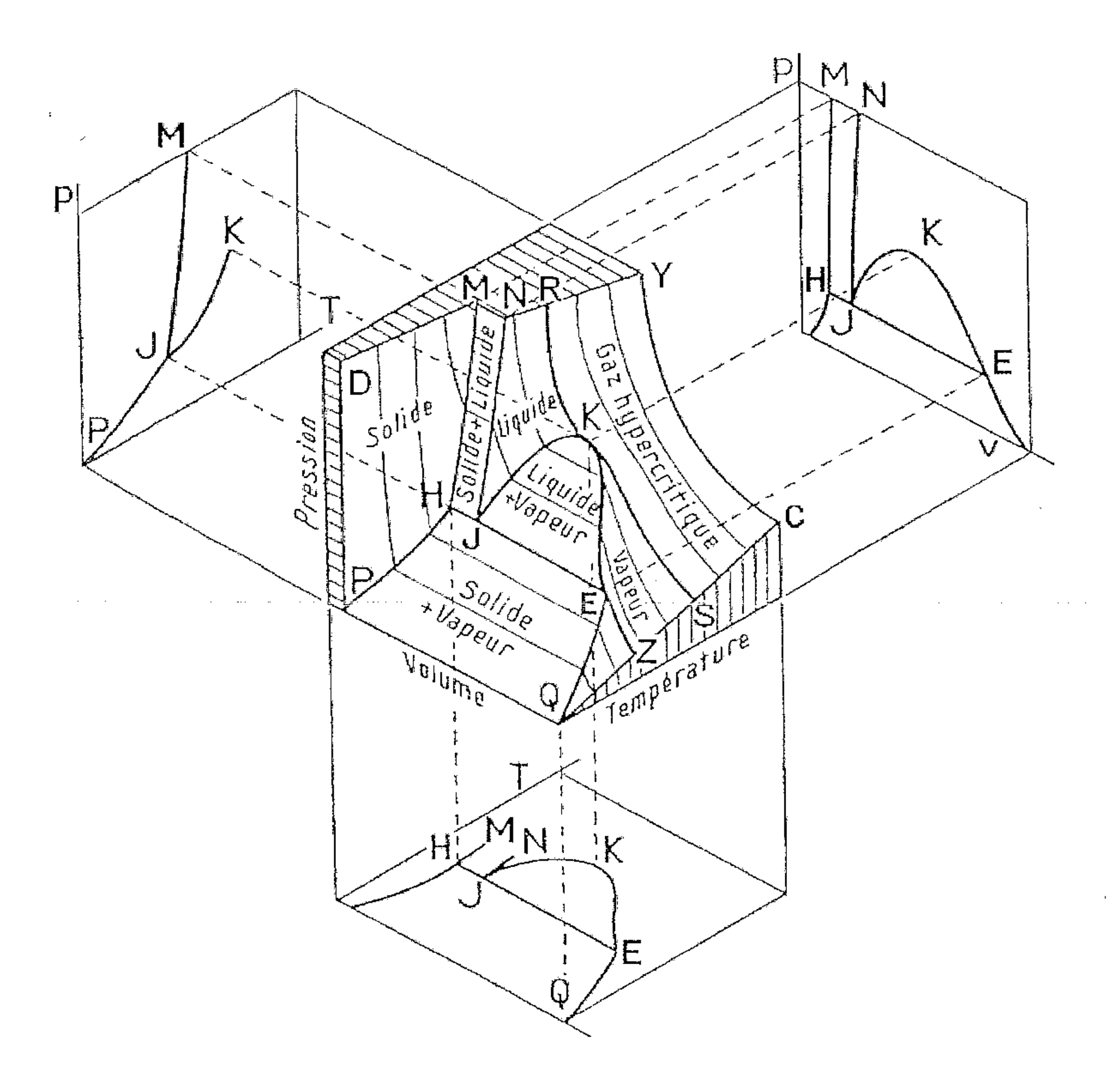


Figure 4.5 : Surface d'état d'un corps pur.

La surface d'état d'un corps pur réel (Fig. 4.5) présente les domaines suivants :

- RKSCY : domaine du gaz ;
- KEZS : domaine de la vapeur sèche ;
- JKE : domaine de la vapeur humide (vapeur saturée + liquide saturée) ;
- JNRK : domaine du liquide ;
- MNJH : domaine d'équilibre liquide saturé + solide saturé ;
- DMHP : domaine du solide ;
- HJEQP : domaine d'équilibre solide saturé + vapeur saturée.

Ces différents domaines sont délimités par les courbes suivantes :

- ZE : vapeur saturée en solide.
- EK : vapeur saturée en liquide ;

- SR : isotherme critique ;
- JK : liquide saturé en vapeur ;
- JN : liquide saturé en solide ;
- HM : solide saturé en liquide ;
- HP : solide saturé en vapeur.

c- **Titre du mélange en vapeur**

Pour tous les états thermodynamiques correspondant aux points du palier d'équilibre stable EJ (région de coexistence des deux phases liquide et vapeur), le système est monovariant puisque toutes les fonctions d'état de la phase liquide et de la phase vapeur sont déterminées dès que la pression ou la température est fixée. En revanche, les fonctions d'état moyennes ne sont déterminées que si l'on fixe un paramètre supplémentaire, le plus pratique est le titre du mélange en vapeur.

La courbe de saturation est le lieu géométrique des points J et E des extrémités du palier de changement d'état lorsque la température varie. Les isothermes $T > T_K$ présentent deux points d'inflexion à tangente de pente négative (voir Fig. 4.3). Ces points d'inflexion disparaissent pour $T >> T_K$, les isothermes tendent vers des hyperboles équilatères correspondant à l'équation d'état $Pv = rT$ pour l'unité de masse d'un gaz parfait ou semi-parfait.

La droite HJE correspond à un équilibre entre les trois phases liquide, vapeur et solide. C'est une droite remarquable le long de laquelle le système est invariant, puisque toutes les fonctions d'état de la phase solide (point H), de la phase liquide (point J) et de la phase gazeuse (point E) sont fixées.

Les proportions des masses des différentes phases ne sont cependant déterminées que si l'on fixe deux paramètres supplémentaires, les plus pratiques sont :

- le titre en vapeur : $x = \frac{m''}{m}$;

- le titre en solide : $y = \frac{m'''}{m}$;

- le titre en liquide sera déterminé en fonction des autres :

$$z = \frac{m'}{m} = 1 - x - y = 1 - \frac{m'' + m'''}{m}$$

$m = m' + m'' + m'''$ étant la masse du système, m' la masse de la phase liquide, m'' la masse de la phase vapeur et m''' la masse de phase solide.

d- **Diagramme P-T et point triple**

On distingue sur ce diagramme (Fig. 4.6) les domaines du gaz, du liquide et celui du solide. Ces domaines sont séparés par les courbes d'équilibre :

- liquide-vapeur (JK) ;
- liquide-solide (JN ou JN' pour certains corps comme H_2O, Ge, Bi, ...) ;
- solide-vapeur (JP).

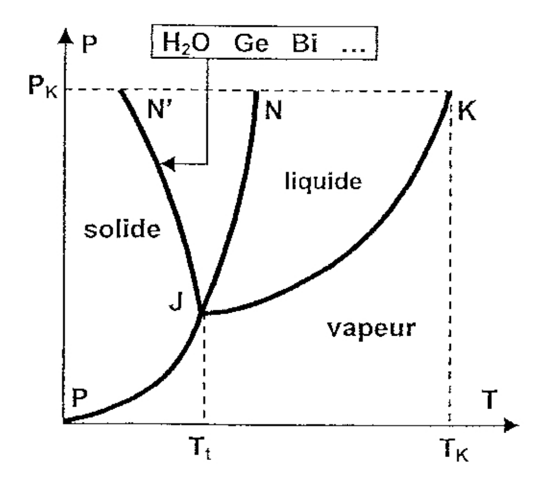


Figure 4.6 : Diagramme P-T d'un corps réel.

Les domaines JKE, MNJH et HJEQP sont des surfaces cylindriques (système monovariant), les courbes de saturation du système correspondantes se présentent donc sur le diagramme sous forme double.

La branche JK est la projection de la surface JKE sur le plan P-T.

La branche JN est la projection de la surface MNJH sur le plan P-T.

La branche JP est la projection de la surface HJEQP sur le plan P-T.

Sur le diagramme P-T, l'état d'équilibre entre les trois phases est représenté par le point J, appelé "point triple". Les coordonnées de ce point, pour l'eau par exemple, sont : **P = 0,00611 bar, T = 273,15 K.**

2°) Equation de Clausius-Clapeyron

La formule de Clapeyron ou équation de Clausius-Clapeyron est une relation permettant d'étudier les courbes d'équilibre tracées sur le diagramme P-T (voir Fig. 4.6) et définir l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la température d'équilibre au cours d'un changement d'état physique d'un corps pur. La connaissance expérimentale de cette évolution de la pression en fonction de la température d'équilibre, permet la détermination de la chaleur latente L du changement d'état ou plus généralement du changement de phase.

Nous avons vu que pour un corps pur, lors d'un changement d'état, la pression et la température restent constantes. L'énergie-chaleur massique mise en jeu est une fonction de la température. Le tableau ci-dessous donne les variations de ℓ_{vap} en fonction de la température pour l'eau :

θ (en °C)	0,01	50	100	150	200	250	300	320	350	370	374,14
ℓ_{vap} (kJ.kg^{-1})	2501	2383	2257	2114	1941	1716	1405	1239	893	442	0

a- Variation des fonctions U, H et S dans un changement d'état :

Au cours d'un changement de phase relatif à l'unité de masse d'un corps pur :

- la variation d'énergie interne massique est :

$$\Delta u = \ell - P\left(v_2 - v_1\right) ;$$

- la variation d'enthalpie massique est :

$$\Delta h = \ell$$

- la variation d'entropie massique est :

$$\Delta s = \frac{\ell}{T} ;$$

- au point triple, la chaleur latente massique de sublimation est égale à la somme des chaleurs latentes massiques de fusion et de vaporisation :

$$\ell_{sub} = \ell_{vap} + \ell_{fus} .$$

Pour les phases condensées, pour lesquelles les variations de volume sont négligeables, les différentielles des fonctions d'état sont :

$$dU = dH = mcdT \qquad \text{et} \qquad dS = \frac{mcdT}{T}$$

b- Vaporisation :

Considérons la vaporisation isobare et réversible d'un corps pur dont la courbe de saturation (lieu géométrique des points 1', 1'', 2', 2'', etc.) est représentée dans les diagrammes T-s (Fig. 4.7-a) et P-v (Fig. 4.7-b) ci-dessous :

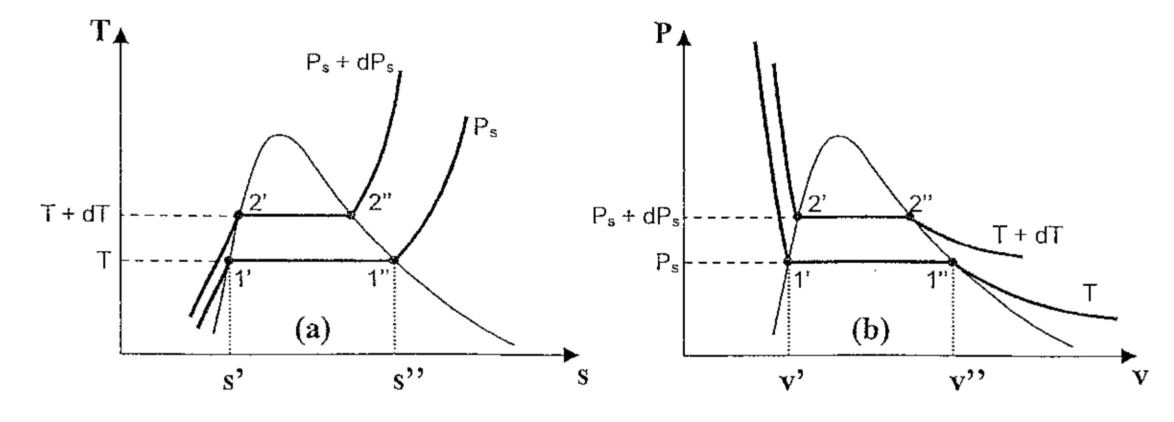


Figure 4.7 :

A la pression P_s et à la température T, la chaleur latente massique de vaporisation ℓ_{vap} est donnée par :

$$\ell_{vap} = T.\Delta s = T.\left(s'' - s'\right) \qquad (J.kg^{-1})$$

s' : entropie massique du liquide saturé (J.kg^{-1}.K^{-1}) ;

s'' : entropie massique de la vapeur saturée ($J.kg^{-1}.K^{-1}$).

A la pression P_s et à la température T constantes, la différentielle de l'énergie libre de Gibbs est nulle : $dg = vdP - sdT = 0$

On en déduit que :

- le long du palier 1'-1'' : $g'' = g'$;
- le long du palier 2'-2'' : $g'' + dg'' = g' + dg' \Rightarrow dg'' = dg'$

Soit : $v''dP_s - s''dT = v'dP_s - s'dT$;

Ou : $$\frac{dP_s}{dT} = \frac{s'' - s'}{v'' - v'} = \frac{\ell vap}{T\,(v'' - v')}$$

D'où la formule de Clapeyron relative à la vaporisation :

$$\ell_{vap} = T\,(v'' - v')\,\frac{dP_s}{dT}$$

Le rapport $\frac{dP_s}{dT}$ représente le coefficient angulaire de la courbe d'équilibre liquide-vapeur (branche JK sur les diagrammes P-T de la Fig. 4.8).

Le volume massique de la vapeur v '' étant supérieur au volume massique du liquide v ', la valeur de ce coefficient qui reste finie, est donc toujours positif :

$$\frac{dP_s}{dT} > 0\,.$$

c- **Fusion** :

Dans le cas de changement de phase par fusion, le rapport :

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{s' - s'''}{v' - v'''} = \frac{\ell_{fus}}{T\,(v' - v''')}$$

peut être supérieure ou inférieure à zéro selon les corps.

v''' et s''' étant le volume et l'entropie massiques du solide saturé en liquide.

Dans la majorité des cas : $v' > v''' \Rightarrow \frac{dP_s}{dT} > 0$.

Et comme v' est voisin de v''', la pente de la branche JN est très grande (Fig. 4.8-a). Toutefois, pour certains corps tels que H_2O, Ge, Bi etc., nous avons $v' < v''' \Rightarrow$ la pente de la branche JN' est alors négative (Fig. 4.8-b).

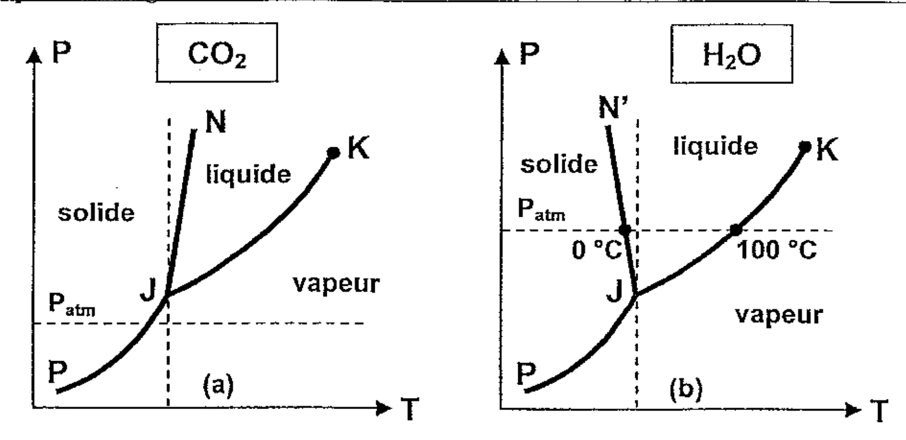


Figure 4.8 : Diagramme P-T d'un corps réel.

d- Sublimation :

Dans le cas de changement de phase par sublimation, le rapport :

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{s'' - s'''}{v'' - v'''} = \frac{\ell_{sub}}{T\,(v'' - v''')}$$

Comme v" >> v"', la pente de la courbe de sublimation est toujours positive :

$$\frac{dP_s}{dT} > 0\,.$$

****